

10/518344

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1 a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopte : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

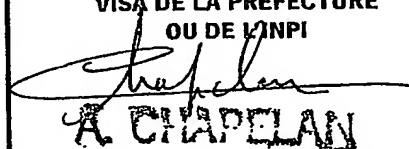


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260299

REMISE DES PIÈCES DATE 17 JUIN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0207443 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 17 JUIN 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE FLEURANCE Raphaël CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09 FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) RF/R02076			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN ARTICLE COMPORTANT DU SILICONE RETICULE PAR POLYADDITION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100 BOULOGNE-BILLANCOURT	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 17 JUIN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0207443 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		RF/R02076		
6 MANDATAIRE				
Nom		FLEURANCE		
Prénom		Raphaël		
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	84 rue d'Amsterdam		
	Code postal et ville	75440	PARIS CEDEX 09	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 70		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 37 91 62 79		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		fleurance@plass.com		
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Lyon, le 17/06/2002 FLEURANCE Raphaël CPI 02-0406		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  A. CHAPELAN		

PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN ARTICLE COMPORTANT DU SILICONE RÉTICULÉ PAR POLYADDITION

Le domaine de l'invention est celui des articles comportant des éléments
5 en élastomère silicone réticulé par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des
motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$) appartenant à des
polyorganosiloxanes (POS).

Ces éléments réticulés sont obtenus à partir de préparations silicone
liquides, qui peuvent être notamment :

- 10 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à
température ambiante (avec une activation possible à température
plus élevée) bicomposantes (RTV II) voire monocomposantes
(RTV), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au plus
égale à 200 Pa.s, de préférence comprise entre 10 et 100 Pa.s;
- 15 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur,
bicomposantes ou monocomposantes, dénommées LSR et
présentant avantageusement une viscosité à 25°C comprise entre
100 et 1.000 Pa.s;
- 20 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur
(EVC), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au moins
égale à 1.000 Pa.s, de préférence comprise entre 1.000 Pa.s et
10.000 Pa.s.

En particulier, on s'intéresse dans le cadre de l'invention à des articles
25 silicones du type :

- pièces pour la construction de moules silicones,
- sous-ensembles pour la production de pièces de grande taille,
- composites à enductions silicone mono ou multicouches de
protection ou de renfort mécanique de différents supports souples,
30 par exemple des supports fibreux, tissés ou non;
- pièces très spécifiques obtenues par surmoulage
- assemblages de tous ces articles.

Dès lors qu'il est question d'assemblage par collage de tels articles
35 comportant du silicone, l'homme de l'art se heurte au problème du choix de la
colle convenable.

Il est bien connu que le collage des silicones au moyen d'une colle
organique est quasiment impossible. Seules les colles silicones permettent,

dans une certaine mesure, d'obtenir un assemblage mais généralement au prix d'une mise en œuvre qui reste grandement perfectible.

... Ce problème de collage des silicones est dû à leur très basse énergie de surface, qui a pour conséquence que la plupart des colles n'arrivent pas à mouiller convenablement le support silicone. Il s'ensuit que la cohésion apportée par ledit collage est extrêmement médiocre.

Le besoin de collage de silicone se fait notamment sentir dans la confection d'ensembles multipièces tels que les sacs de protection individuelle d'occupants de véhicules (dénommés également "airbag"), à partir de composites constitués par des supports souples, par exemple des supports fibreux, tissés ou non, et présentant des revêtements multicouches élastomères silicone, utiles comme protection et/ou comme renfort mécanique.

Le collage est également fort utile pour l'assemblage de grandes pièces techniques moulées en silicone, qui ne peuvent être obtenues en une coulée unique, voire aussi pour la réparation de moules ou de pièces endommagées. Il faut alors bien souvent avoir recours à des traitements qui, malgré la complexité de mise en œuvre qu'ils engendrent, n'offrent pas toujours l'assurance de la réussite.

Or, pour faciliter le collage de surfaces en silicone réticulé notamment par polyaddition, il importe d'améliorer la "mouillabilité" de telles surfaces, en augmentant leur tension de surface.

Par ailleurs, il est connu de réaliser des traitements de surfaces de pièces techniques ou de films en plastique. Ces traitements de surface qui ont vocation à préparer ces pièces ou ces films en plastique, à des opérations de revêtements de peinture et de collage, sont destinés à éliminer les impuretés de surface et à changer la structure moléculaire de celles-ci, de sorte que la "mouillabilité" de surface vis-à-vis de liquides tels qu'une colle ou une peinture, est améliorée.

Ainsi, le traitement de surface de pièces techniques en plastique au moyen d'un plasma est une technologie actuellement disponible.

A titre d'illustration, on peut citer le brevet américain US-B-5 837 958 qui décrit un procédé de traitement de surface d'une pièce technique en plastique à l'aide d'une décharge de plasma générée à partir d'un gaz de travail, cette décharge de plasma formant un jet concentré de milieu réactif vis-à-vis de la surface de la pièce technique en plastique à traiter. La surface de la pièce technique à traiter est brossée à l'aide du jet de plasma. Ce brevet

décrit également un générateur de jet concentré permettant la mise en œuvre de ce traitement de surface.

Le brevet US-B-6 265 690 divulgue un appareil pour le traitement de surfaces par plasma de matériaux constitués par des résines synthétiques et sur lesquelles sont destinés à être appliqués des liquides formés par des adhésifs ou des encres d'imprimerie. Le traitement de surface plasma délivré par cet appareil vise à améliorer la "mouillabilité" de surface des résines concernées, en modifiant la structure superficielle de façon à augmenter in fine la tension de surface. L'appareil à projection de plasma selon ce brevet est présenté comme permettant un traitement continu de surface rapide et efficace sur de grandes surfaces. Cet appareil comprend une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma excentrées par rapport à l'axe de rotation de la tête et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

Cette technologie commercialisée sous la dénomination "Plasma Treat[®]", est décrite comme un procédé de production d'un jet de plasma atmosphérique homogène et sans potentiel (relié à la terre).

Cette technologie plasma n'a jamais été appliquée aux silicones réticulés et en particulier aux polyorganosiloxanes réticulés par polyaddition $\equiv\text{Si-H}/\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$).

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une solution avantageuse au problème de la faible énergie de surface ("mouillabilité") des silicones, et en particulier des silicones constitués de POS réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényles}$.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface d'un article comportant du silicone réticulé, de manière à faciliter l'application de liquides, et en particulier de colles sur la surface silicone traitée.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé traité pour augmenter sa tension de surface, sans nuire aux propriétés mécaniques et/ou aux propriétés d'hydrofugation et/ou aux propriétés d'oléophobie et/ou aux qualités esthétiques des éléments en silicone réticulé.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé et prétraité pour augmenter la tension de surface du silicone et faciliter l'application de la colle.

5

Un autre objectif visé par les inventeurs fut la mise au point d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux e.g. : textile ou polymère) revêtu d'une enduction multicouches en élastomère silicone réticulé, dont la surface est dotée d'une grande tension de surface et donc d'une bonne mouillabilité vis-à-vis de liquides tels que des colles ou des peintures, ainsi que d'une force d'adhérence (mesurée selon un test de collage T) élevée, cette enduction présentant par ailleurs une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la froissabilité, les propriétés d'hydrofugation/"oléophobisation" habituelles des silicones et un bon aspect extérieur.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord un procédé de traitement de surface d'un article comportant du silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS) réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), dans une préparation silicone comprenant :

- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
- au moins un catalyseur -C- métallique -de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H;

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à projeter sur au moins une partie de la surface en silicone dudit article au moins un jet de plasma.

Il est du mérite des inventeurs d'avoir trouvé qu'un traitement par un plasma à froid de la surface silicone réticulée à assembler, permet d'atteindre

de bonnes performances adhésives, notamment du fait de l'amélioration de la mouillabilité de la surface silicone réticulée qui autorise un bon étalement de la colle.

5 Ce plasma froid atmosphérique résulte d'une décharge électrique dans un gaz, qui se trouve ainsi activé et qui vient lécher la surface silicone réticulée à traiter.

Par "plasma froid", on entend au sens de l'invention des températures basses au niveau du contact avec le substrat, en particulier inférieures à 100°C et, dans la pratique, inférieurs à 50°C.

10

Cette technologie n'était jusqu'alors utilisée que dans le domaine du nettoyage et de la modification de surfaces de matériaux thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères, composites, céramiques, métaux. Cette modification de surface est présentée comme permettant un nettoyage, un
15 accroissement de la tension de surface, la neutralisation électrostatique, la création de groupes fonctionnels et un accroissement des sites d'accrochage.

Il est particulièrement surprenant de constater comme l'ont fait les inventeurs, qu'appliqués au silicone réticulé, ces traitements de surface au
20 plasma permettent d'améliorer l'adhérence notamment au travers de l'accroissement de la tension de surface ("mouillabilité" notamment par les liquides adhésifs).

Selon une modalité préférée de l'invention, le plasma mis en œuvre est
25 un plasma atmosphérique homogène, c'est-à-dire continu dans le temps et régulier sur la surface. Il s'agit par ailleurs d'un plasma de forte intensité.

Selon une modalité encore plus préférée de l'invention, le procédé de traitement de surface au plasma est réalisé en continu à l'aide d'un appareil de
30 projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

Pour plus de détails à cet égard, on se réfèrera au brevet américain US-B-6 265 690, dont le contenu est intégré dans le présent exposé par
35 référence.

de bonnes performances adhésives, notamment du fait de l'amélioration de la mouillabilité de la surface silicone réticulée qui autorise un bon étalement de la colle.

5 Ce plasma froid atmosphérique résulte d'une décharge électrique dans un gaz, qui se trouve ainsi activé et qui vient lécher la surface silicone réticulée à traiter.

Par "plasma froid", on entend au sens de l'invention des températures basses au niveau du contact avec le substrat, en particulier inférieures à 100°C et, dans la pratique, inférieurs à 50°C.

10

Cette technologie n'était jusqu'alors utilisée que dans le domaine du nettoyage et de la modification de surfaces de matériaux thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères, composites, céramiques, métaux. Cette modification de surface est présentée comme permettant un nettoyage, un
15 accroissement de la tension de surface, la neutralisation électrostatique, la création de groupes fonctionnels et un accroissement des sites d'accrochage.

Il est particulièrement surprenant de constater comme l'ont fait les inventeurs, qu'appliqués au silicone réticulé, ces traitements de surface au
20 plasma permettent d'améliorer l'adhérence notamment au travers de l'accroissement de la tension de surface ("mouillabilité" notamment par les liquides adhésifs).

Selon une modalité préférée de l'invention, le plasma mis en œuvre est
25 un plasma atmosphérique homogène, c'est-à-dire continu dans le temps et régulier sur la surface. Il s'agit par ailleurs d'un plasma de forte intensité.

Selon une modalité encore plus préférée de l'invention, le procédé de traitement de surface au plasma est réalisé en continu à l'aide d'un appareil de
30 projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

Pour plus de détails à cet égard, on se référera au brevet américain US-B-6 265 690.

35

A titre d'exemple de technologie plasma appliquant le mode de mise en œuvre préféré sus-évoqué, on peut citer la technologie Plasma Treat® commercialisée par la Société du même nom.

5 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé et traité au plasma comme indiqué ci-dessus, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 10 • (I) mise en forme d'un élément en silicone à l'aide d'une préparation silicone liquide telle que définie ci-dessus;
- (II) réticulation de cette préparation silicone liquide mise en forme à l'étape (I);
- (III) traitement au plasma d'au moins une partie de la surface silicone réticulée.
- 15 • (IV) répétition des étapes (I) et (II).

 Un tel procédé de fabrication d'articles en silicone réticulé traité plasma peut avantageusement se décliner en un procédé d'enduction silicone mono-
20 ou multicouche sur tous supports, par exemple un tissu, un non tissé ou un film polymère.

 Dans un tel cas de figure, l'article comportant du silicone inclut un support -de préférence souple- et un ou plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement mono ou multicouche adhérent sur le support.

25 Dans le cas où l'on aurait affaire à des articles en silicone réticulé massiques, il peut s'agir par exemple de moules en silicone ou d'objets moulés en silicone.

 Dans le cas d'objets moulés, les étapes (I) et (II) s'inscrivent dans le cadre d'un procédé de moulage discontinu.

30 Ces objets moulés peuvent être des pièces techniques destinées ou non à être assemblées pour former de plus gros ensembles.

 Ces derniers peuvent aussi correspondre à un moule en silicone réalisé en plusieurs étapes, ou bien encore à une réparation d'un moule usagé nécessitant l'assemblage de pièces de réparation.

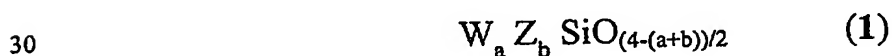
35

 Avantageusement, le procédé de traitement de surface au plasma silicone réticulé, qu'il soit intégré ou non dans un procédé de réalisation d'articles comportant du silicone réticulé, est mis en œuvre de telle sorte que

la quantité de plasma reçue par la surface en silicone est telle que l'énergie de surface de ladite surface est supérieure à 30 mN/m, de préférence comprise entre 30 et plus de 70 mN/m.

- 5 Le réglage de l'intensité du plasma appliqué à la surface silicone réticulée est à la portée de l'homme du métier, qui peut jouer sur la distance séparant la torche à plasma et la surface à traiter, ainsi que sur la vitesse de défilement et/ou sur le temps d'exposition de la surface à traiter.
- 10 Le procédé selon l'invention n'est pas limité à une seule répétition (IV) des étapes de réticulation (II) des compositions de silicone pour obtenir des composites (I) ayant uniquement deux couches d'élastomère silicone. Il est en effet entendu que les étapes d'application et de réticulation (I) et (II) peuvent se répéter autant de fois que nécessaire, pour l'obtention du nombre de
- 15 couches d'élastomère silicone désirées, en prenant soin de mettre en œuvre le traitement au plasma (III) au moins sur toutes les couches réticulées intermédiaires, c'est-à-dire jusqu'à l'avant-dernière, sur laquelle est appliquée la couche supérieure externe.
- 20 La présente invention concerne également un procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé, de préférence par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényles}$ (de préférence $\equiv\text{Si-Vinyle}$), caractérisé en ce qu'au moins l'un des articles à assembler est issu de l'un des procédés définis ci-dessus et en ce que l'on utilise de la colle liquide que l'on
- 25 applique sur au moins une partie des surfaces en silicone traitées.

Selon les modalités remarquables de l'invention, les POS (-A-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_6$;
- 35 - les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,

- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

10 Les POS (-A-) peuvent être très majoritairement formés de motifs de formule (1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (2). De même, ils peuvent présenter une structure linéaire. Leur degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 15 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyl diméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs $\text{SiO}_{4/2}$, 20 diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

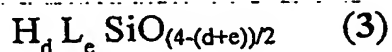
Des exemples de POS (A) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères 25 méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

La viscosité dynamique η_d de ce POS (-A-) est comprise entre 0,01 et 500 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 300 Pa.s.

30 De préférence, le POS (-A-) comprend au moins 98 % de motifs siloxyle D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ avec R répondant à la même définition que Z, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

35 De préférence, les motifs alcényles W sont des vinyliques portés par des motifs siloxyles D et éventuellement M et/ou T.

En ce qui concerne les POS (-B-), les préférés sont choisis parmi ceux comprenant des motifs siloxyle de formule :



5 dans laquelle :

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- 10 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

A titre d'exemples de POS (-B-), on peut citer le
20 poly(diméthylsiloxyl)(méthylhydrogénosiloxyl) α,ω -diméthylhydrogénosiloxane.

Les POS (-B-) peuvent être uniquement formés de motifs de formule (1) ou comporte en plus des motifs de formule (2).

Les POS (-B-) peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée,
25 cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

La viscosité dynamique η_d de ce POS (-B-) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 500 mPa.s.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

30 Des exemples de motifs de formule (1) sont : $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$, $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

Les exemples de motifs de formule (2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

Des exemples de POS (-B-) sont :

- 35 - les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,

- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- 5 - les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles $M : R_3SiO_{1/2}$, $Q : SiO_{4/2}$ et/ou $T : RSiO_{3/2}$, éventuellement $D : -R_2SiO_{2/2}$, avec $R = H$ ou répondant à la même définition que L.

Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés ou bien encore
10 être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore ou le fluor.

Les POS (-A-) & (-B-) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

15 Ces POS (-A-) & (-B-) peuvent être :

- ▶ des RTV tels que définis ci-dessus et dans les brevets US-B-3,220,972 ; 3,284,406 ; 3,436,366 ; 3,697,473 ; 4,340,709 ;
- ▶ des LSR tels que définis ci-dessus ;
- ▶ ou des EVC tels que définis ci-dessus.

20

De préférence, les groupements alcényle W des POS (-A-) et/ou des résines POS (-D-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

25 S'agissant des résines POS (-D-), on préférera les sélectionner parmi celles, comportant au moins un reste alcényle dans sa structure et présentant une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes
30 ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule $R'_3SiO_{0,5}$ (motif M), R'_2SiO (motif D), $R'SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

35 Les radicaux R' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en $C_1 - C_6$, les radicaux alcényles en $C_2 - C_4$ phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme

radicaux R' alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyles.

On doit comprendre que dans les résines POS (D & D') du type précité, une partie des radicaux R' sont des radicaux alcényles.

5 Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en
10 groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids
15 et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On doit d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut notamment être choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On
20 peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés
25 décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (C), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 1 et 400 ppm, de préférence entre 2 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (-A-) & (-B-).

30 En particulier dans les systèmes monocomposants, les préparations élastomères silicone comprennent en outre au moins un ralentisseur (-E-) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- 35 - polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,

- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui
 5 font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés,
 ont pour formule :



formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- 10 - R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison
pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins
5, de préférence de 9 à 20.

15

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un
 point d'ébullition supérieur à 250° C. On peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- 20 - le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

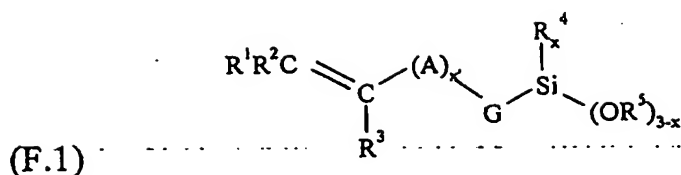
25

Un tel ralentisseur (-E-) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum,
 de préférence à raison de 10 à 2000 ppm par rapport au poids total des
 organopolysiloxanes (-A-) & (-B-).

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention,
 30 on peut utiliser un promoteur d'adhérence (-F-). Ce promoteur d'adhérence
 (-F-) peut par exemple comprendre :

(-F.1-) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule
 générale suivante :

35



dans laquelle :

- R^1, R^2, R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en C₁ - C₄ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₃ ;
 - A est un alkylène linéaire ou ramifié en C₁ - C₄ ;
 - G est un lien valenciel ;
 - R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C₁ - C₄ linéaire ou ramifié ;
 - $x' = 0$ ou 1
 - $x = 0$ à 2,
- ledit composé (F.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(-F.2-) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (F.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

(
-F.3-) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale M (OJ)_n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₈, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (F.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

Les proportions des (-F.1-), (-F.2-) et (-F.3-), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

(-F.1-)	$\geq 10,$
(-F.2-)	$\geq 10,$
(-F.3-)	$\leq 80.$

Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (-F-) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement

encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Les préparations utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent
5 comprendre une charge (-G-) qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices
10 colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 100 et 300 m^2/g .

15 Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont
20 le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircon, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,01 et 300 μm et une surface
25 BET inférieure à 100 m^2/g .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

30 Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Concernant les additifs fonctionnels (H) susceptibles d'être mise en œuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des
35 pigments/colorants ou des stabilisants.

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser un système bicomposant précurseur des préparations. Ce système bicomposant est caractérisé :

- en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties P1 et P2 comprend le catalyseur (C) et une seule espèce (-A-) ou (-B-) de polyorganosiloxane; et
- en ce que la partie P1 ou P2 contenant le polyorganosiloxane (-B-) est exempte de composé (-F.3-) du promoteur (-F-).

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (-F.1-) et (-F.2-) tandis que la partie P2 contient le composé (-F.3-).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant P1 - P2.

Dans le cas où une charge est mise en oeuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (-B-), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (-A-).

Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie P1 résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (-B-) éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (-F.1-) et (-F.2-) du promoteur (-F-). La partie P2 est réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (-A-), de catalyseur (Pt) et de composés (-F.3-) du promoteur (-F-).

La viscosité des parties P1 et P2 et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (H) sont employés, ils sont répartis dans les parties P1 et P2 selon leur affinité avec le contenu de P1 et P2.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties P1 et P2 forment une préparation élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être par exemple appliquée sur un support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle ou cylindre).

35

Un autre objet de l'invention est constitué par un composite ou un revêtement élastomère réticulé susceptible d'être obtenu par l'un des procédés définis ci-dessus, et caractérisé en ce qu'il présente une force d'adhérence,

mesurée selon un test de pelage T, supérieure à 2,7 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 2,8 N/cm et plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 N/cm.

- 5 A la connaissance des inventeurs, des valeurs de force d'adhérence aussi élevées n'ont jamais été atteintes pour la surface silicone d'un composite de ce type, puisque le traitement au plasma n'a jamais été envisagé auparavant pour les silicones réticulés notamment par polyaddition.

10

Description des figures :

- La figure 1 est un schéma du dispositif utilisé pour le test de pelage et montrant l'assemblage par collage de deux supports siliconés par l'intermédiaire de leurs revêtements silicone, sur lesquels se succèdent des bandes traitées selon l'invention et des bandes témoins non traitées .

15

- La figure 2 est un schéma montrant les conditions de pelage dites à 180°.

- La figure 3 montre le graphe des forces d'adhérence mesurées lors du test de pelage.

20

Les exemples présentés ci-après démontrent la performance du procédé selon l'invention et ses avantages par rapport à l'art antérieur.

EXEMPLE I :**I.1 Préparation mise en forme et réticulation d'une composition silicone**

5 Il s'agit d'une composition silicone déposée en couche mince sur voile textile.

Le voile textile est un tissu de polyamide 66 de 470 dtex.

Il est recouvert de 50 g/m² de silicone au moyen d'une racle ; la partie silicone est réticulée par passage dans un four à 160°C pendant 2 minutes.

10 La composition silicone est obtenue par mélange progressif dans un réacteur à température ambiante, des composants suivants dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids)::

- 47,7 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi,
- 15 - 30,6 parties de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) α , ω -diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0,08% de Vi,
- 15 parties de PDMS α , ω -diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant environ 0,135% de Vi,
- 5 parties de poly (diMe) (Mehydrogénénosiloxy) α , ω -diMehydrogénéosiloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de $\equiv\text{Si-H}$,
- 20 - 0,023 parties d'ethynylcyclohexanol,
- 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane,
- 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane,
- 0,36 parties de titanate de butyle,
- 25 - 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

Le composite est préparé plusieurs jours avant l'expérience.

Légende :

30 → Les motifs siloxyles M, D, T, Q du POS ci-dessus sont définis comme suit :

- motif M = $\text{R}_3 \text{SiO}_{1/2}$
- motif D = $\text{R}_2 \text{SiO}_{2/2}$
- motif T = $\text{RSiO}_{3/2}$
- 35 - motif Q = $\text{SiO}_{4/2}$

Les radicaux R sont identiques ou différents et correspondent à un radical alkyle (e.g. méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle), à un hydroxyle ou à un alcényle (e.g. vinyle, allyle)

→ Me = méthyle ; Vi = vinyle

5

I.2. Traitement de surface

Le traitement est effectué au moyen d'une torche de plasma atmosphérique auprès de la société PLASMA TREAT®. Ces torches fonctionnent sous air ;
10 un dispositif par rotation permet un traitement en bande de 40 mm.

La torche est positionnée au-dessus du support à traiter que l'on fait défiler à une vitesse imposée. Les conditions retenues sont :

- Condition 1 = distance 10 mm ; vitesse 5 m/min.
- Condition 2 = distance 6 mm ; vitesse 4 m/min ; 2 passages.

15

I.3 Evaluation de l'énergie de surface

L'énergie de surface des supports est estimée au travers de la capacité d'étalement d'encres de diverses tensions de surface.

20 On obtient :

- | | | |
|---------------|---------------------|------------------------------|
| - Initial | | < 30 mN/m (attendue 21 mN/m) |
| - Condition 1 | mesurable immédiate | 32-36 mN/m |
| - Condition 2 | mesurable immédiate | ~ 72 mN/m |
| - Condition 2 | mesure après 30 min | 32-36 mN/m |

25

I.4 Test de pelage

La performance de collage est appréciée par un test quantitatif de pelage selon les conditions ci-dessous.

30 Une couche régulière de colle silicone de 50 g/m² est déposée du côté siliconé d'un premier support puis le second support est appliqué sur cette couche de colle aussi par son coté siliconé. On veille à ce que les bandes qui correspondent au traitement effectué par la torche plasma soient bien superposées selon le schéma de la Figure 1 annexée, dans laquelle :

35 La référence 1 correspond au premier support.

La référence 2 correspond à la colle.

La référence 3 correspond au deuxième support.

La référence DP correspond à la direction de pelage.

La référence 1 correspond aux zones traitées.

La colle utilisée répond à la formule suivante :

- 49 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.9 % de Vi,
- 5 - 14,2 parties de PDMS α , ω -diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135 % de Vi,
- 31,6 parties d'une silice broyée de granulométrie moyenne environ 2 μ m,
- 2,8 parties de poly (diMe)(Mehydrogénénosiloxy) α , ω -diMehydrogénénosiloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH,
- 10 - 0,02 parties d'ethynylcyclohexanol,
- 0,9 parties de vinyltriméthoxysilane,
- 0,9 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane,
- 0,35 parties de titanate de butyle,
- 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine

15

Le complexe testé est réalisé 24 h après le traitement des supports sous la torche plasma. L'ensemble du complexe ainsi préparé est mis à cuire pendant 3 min à 160°C sous légère pression.

20 L'assemblage est testé dans des conditions de pelage T à 180° C en utilisant un dynamomètre dont la traverse se déplace à la vitesse constante de 50 mm/min.

La Figure 2 annexée illustre ce test de pelage T.

Les valeurs d'adhérence sont exprimées en N/cm.

La répétabilité du test a été évaluée à $\pm 3,5$ %.

25

I.5 Résultat de pelage

Le graphe de l'expérience de pelage recueilli est reproduit Figure 3 annexée. Il montre clairement des forces d'adhérence supérieures au niveau des bandes

30

traitées. Les valeurs de force d'adhérence extraites de ce graphe sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

Surface traitée	Paramètres du traitement	Force de pelage (N)	Type rupture
Silicone sur tissu PA 66	Sans traitement	2.1	
	<i>Traitement en condition 1</i>	3.3	RA
	Sans traitement	2.2	RA
	<i>Traitement en condition 2</i>	3.5	RA
			RA
	Sans traitement	2.7	

5

Il n'y a pas d'effet clair de l'intensité du traitement et la rupture reste adhésive mais l'évaluation étant pratiquée de façon très tardive, ce résultat reste extrêmement positif.

- 10 En effet on a vu que la modification de surface s'estompe rapidement ; néanmoins 24 heures plus tard la force de pelage sur les zones traitées, est encore 50% plus élevée que sur les zones non traitées.

REVENDICATIONS

-1- Procédé de traitement de surface d'un article comportant du
5 silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS)
réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de
préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), dans une préparation silicone comprenant :

- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -A- à motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$
(de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- 10 ◦ au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -B- à motifs $\equiv\text{Si-H}$,
- au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs
 $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation –E-,
- 15 ◦ éventuellement au moins un promoteur d'adhérence –F-,
- éventuellement au moins une charge minérale –G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des
propriétés spécifiques –H-;

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à projeter sur au moins une
20 partie de la surface en silicone dudit article au moins un jet de plasma.

-2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le plasma
mis en œuvre est un plasma atmosphérique homogène.

25 -3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est
réalisé en continu à l'aide d'un appareil de projection de plasma comprenant
une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par
rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe
parallèle à cet axe de rotation.

30

-4- Procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé traité selon
le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce
qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 35 ◦ (I) mise en forme d'un élément en silicone à l'aide d'une préparation
silicone liquide telle que définie dans la revendication 1;
- (II) réticulation de cette préparation silicone liquide mise en forme à
l'étape (I);

- (III) traitement au plasma d'au moins une partie de la surface silicone réticulée.
- (IV) répétition des étapes (I) et (II).

5 -5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de plasma reçue par la surface en silicone est telle que l'énergie de surface de ladite surface est supérieure à 30 mN/m, de préférence comprise entre 30 et plus de 70 mN/m.

10 -6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'article comportant du silicone inclut un support -de préférence souple- et un ou plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement mono ou multicouche adhérent sur le support .

15 -7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'article comportant du silicone est un moule où un objet moulé en silicone.

-8- Procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS) réticulés par polyaddition de motifs $\equiv\text{Si-H}$ sur des motifs $\equiv\text{Si-alcényle}$ (de préférence $\equiv\text{Si-vinyle}$), caractérisé en ce qu'au moins l'un des articles à assembler est issu du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et en ce que l'on utilise de la colle liquide que l'on applique sur au moins une partie des surfaces en silicone traitées.

-9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les POS (-A-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :

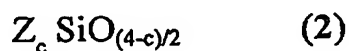
$$30 \quad W_a Z_b \text{SiO}_{(4-(a+b))/2} \quad (1)$$

dans laquelle :

- 35
- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C₂-C₆;
 - les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et,

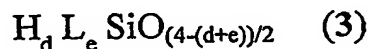
de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,

- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



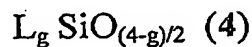
dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

-10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel les POS (-B-) choisis présente des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

-11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les groupements alcényle W des POS (-A-) et/ou des résines POS (-D-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

-12- Revêtement élastomère silicone réticulé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 8 à 11, caractérisé en ce qu'il présente une force d'adhérence, mesurée selon un test
s de pelage T, supérieure à 2,7 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 2,8 N/cm et plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 N/cm.

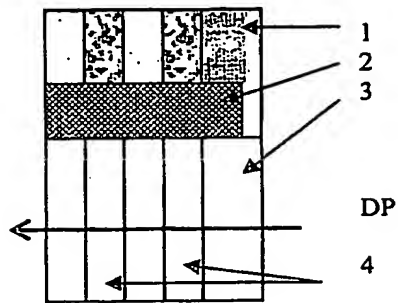


Fig.1

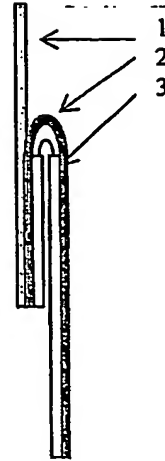


Fig.2

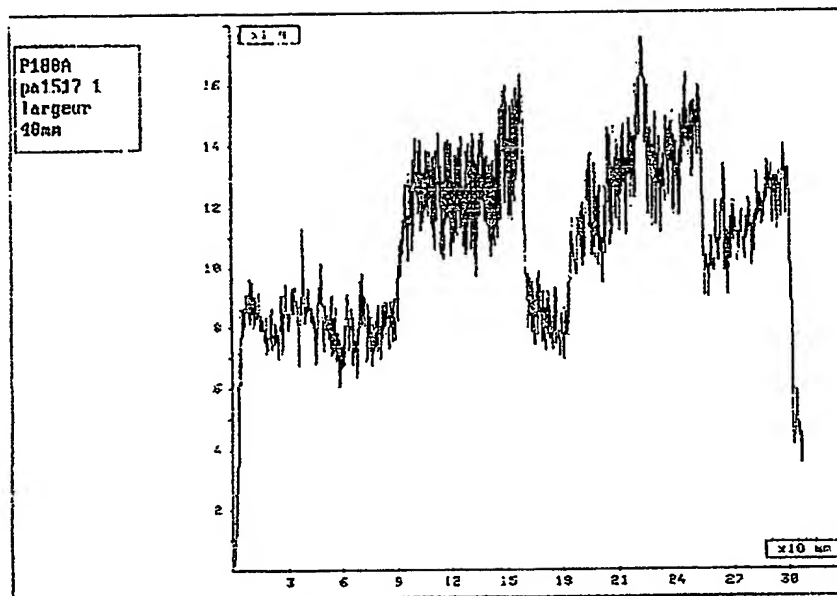


Fig.3